

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000044875 A**

(43) Date of publication of application: **15 . 02 . 00**

(51) Int. Cl. **C09D183/04**  
**B05D 7/24**  
**C08J 9/26**  
**C08L 83/04**  
**C09D 5/25**  
**C09D105/00**  
**C09D125/02**  
**C09D133/06**  
**C09D139/00**  
**C09D171/02**

(21) Application number: **11135619**

(22) Date of filing: **17 . 05 . 99**

(30) Priority: **18 . 05 . 99 JP 10135783**

(71) Applicant: **JSR CORP**

(72) Inventor: **AKIIKE TOSHIYUKI**  
**KONNO KEIICHI**  
**SHIBA TADAHIRO**  
**GOTO KOHEI**

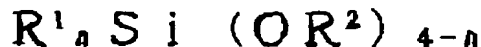
(54) **FILM-FORMING COMPOSITION, METHOD FOR FORMING FILM AND LOW DENSITY FILM**

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of improving dielectric characteristics and expressing excellent adhering properties to a substrate by bringing the composition to contain a specific alkyltrialkoxysilane, a metal chelate compound and a compound having a polyalkylene oxide structure.

SOLUTION: This composition contains (A) the hydrolyzed product and its partially condensed product or either one of them of a compound expressed by the formula [R1 and R2 are each an organic group; (n) is 0-2 integer], (B) a metal chelate compound and (C) a compound having a polyalkylene oxide structure. The composition preferably contains (D) an organic solvent (preferably one having <250°C boiling point). A film can be formed on a substrate by coating the composition on the base plate, heating at the boiling point or a temperature lower than the decomposition temperature of the ingredient C to partly cure the ingredient A and the ingredient B, and successively heating and curing at the boiling point or a temperature equal to or higher than the decomposition temperature of the ingredient C.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-44875

(P2000-44875A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24	3 0 2 Y
C 0 8 J 9/26	1 0 2	C 0 8 J 9/26	1 0 2
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	
C 0 9 D 5/25		C 0 9 D 5/25	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-135619	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成11年5月17日 (1999.5.17)	(72) 発明者	秋池 利之 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-135783	(72) 発明者	今野 圭一 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
(32) 優先日	平成10年5月18日 (1998.5.18)	(72) 発明者	柴 唯啓 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物、膜の形成方法および低密度膜

(57) 【要約】

【目的】 誘電率特性、密着性、塗膜の均一性等に優れた膜形成用組成物ならびに該組成物を硬化して得られる膜の製造方法を得る。

【構成】 (A) 下記一般式 (1) で表される化合物の加水分解物およびその部分縮合物またはいずれか一方



(R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、nは0～2の整数を表す。)

(B) 金属キレート化合物

(C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物およびその部分縮合物またはいずれか一方



(R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、nは0～2の整数を表す。)

(B) 金属キレート化合物

(C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 さらに(D) 有機溶媒を含有することを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項3】 請求項1記載の組成物を基板に塗布し加熱することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項4】 請求項1記載の組成物を基板に塗布し、前記(C)成分の沸点または分解温度未満の温度で加熱して(A)成分および(B)成分を一部硬化させ、ついで前記(C)成分の沸点または分解温度以上の温度で加熱を行い硬化することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1記載の組成物を基板に塗布し、前記(C)成分の沸点または分解温度以上の温度で

(A)成分および(B)成分を硬化させることを特徴とする膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1記載の組成物を硬化してなる膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、誘電率特性、密着性、塗膜の均一性等に優れた膜形成用組成物ならびに該組成物を硬化して得られる膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子等における層間絶縁膜として、CVD法等の真空プロセスで形成されたシリカ(SiO<sub>2</sub>)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきた。また半導体素子等の高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるオルガノポリシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子等のさらなる高集積化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率の層間絶縁膜材料が求められるようになってきた。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。かかる塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の

絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。しかしながら、従来の有機系層間絶縁膜材料の誘電率は、3.0以上であり、高集積化には不十分であった。

【0004】本発明は、誘電率特性を改善し、下地に対する密着性等のバランスに優れた多硬質膜形成用組成物、該組成物を用いた膜の形成方法および膜を提供することを目的とする。以下、本発明を詳細に説明する。

【0005】本発明は、(A) 下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物およびその部分縮合物またはいずれか一方



(R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、nは0～2の整数を表す。)

(B) 金属キレート化合物

(C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物(以下、「PAO化合物」と示す)を含むことを特徴とする膜形成用組成物、該組成物を基板に塗布し加熱することを特徴とする膜の製造方法、ならびに該製造方法により得られる膜を提供するものである。

## 【0006】(A) 成分

上記一般式(1)において1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)においてアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。また、一般式(1)においてnが1または2のものを使用することが好ましい。一般式(1)で表されるアルキルアルコキシシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリーn-ブトキシシラン、メチルトリーsec-ブトキシシラン、メチルトリーtert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリーn-プロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブトキシシラン、エチルトリーtert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリーn-

プロポキシシラン、*n*-プロピルトリイソプロポキシシ  
 ラン、*n*-プロピルトリー*n*-ブトキシシラン、*n*-ブ  
 ロピルトリー*sec*-ブトキシシラン、*n*-プロピルト  
 リー*tert*-ブトキシシラン、*n*-プロピルトリフェ  
 ノキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソ  
 プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリー*n*-  
 プロポキシシラン、イソプロピルトリイソプロポキシシ  
 ラン、イソプロピルトリー*n*-ブトキシシラン、イソブ  
 ロピルトリー*sec*-ブトキシシラン、イソプロピルト  
 リー*tert*-ブトキシシラン、イソプロピルトリフェ  
 ノキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブ  
 チルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリー*n*-プロポ  
 キシシラン、*n*-ブチルトリイソプロポキシシラン、*n*-  
 ブチルトリー*n*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリー  
*sec*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリー*tert*-  
 ブトキシシラン、*n*-ブチルトリフェノキシシラン、*s*  
*ec*-ブチルトリメトキシシラン、*sec*-ブチルイソ  
 トリエトキシシラン、*sec*-ブチルトリー*n*-プロポ  
 キシシラン、*sec*-ブチルトリイソプロポキシシラ  
 ン、*sec*-ブチルトリー*n*-ブトキシシラン、*sec*  
 -ブチルトリー*sec*-ブトキシシラン、*sec*-ブチ  
 ルトリー*tert*-ブトキシシラン、*sec*-ブチルト  
 リフェノキシシラン、*tert*-ブチルトリメトキシシ  
 ラン、*tert*-ブチルトリエトキシシラン、*tert*-  
 ブチルトリー*n*-プロポキシシラン、*tert*-ブチル  
 トリイソプロポキシシラン、*tert*-ブチルトリー*n*-  
 ブトキシシラン、*tert*-ブチルトリー*sec*-ブ  
 トキシシラン、*tert*-ブチルトリー*tert*-ブト  
 キシシラン、*tert*-ブチルトリフェノキシシラン、  
 フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシ  
 ラン、フェニルトリー*n*-プロポキシシラン、フェニル  
 トリイソプロポキシシラン、フェニルトリー*n*-ブトキ  
 シシラン、フェニルトリー*sec*-ブトキシシラン、フェ  
 ニルトリー*tert*-ブトキシシラン、フェニルトリ  
 フェノキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチ  
 ルジエトキシシラン、ジメチルジ*n*-プロポキシシラ  
 ン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジ*n*-  
 ブトキシシラン、ジメチルジ*sec*-ブトキシシラ  
 ン、ジメチルジ*tert*-ブトキシシラン、ジメチル  
 ジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエ  
 チルジエトキシシラン、ジエチルジ*n*-プロポキシシ  
 ラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、ジエチルジ  
*n*-ブトキシシラン、ジエチルジ*sec*-ブトキシシ  
 ラン、ジエチルジ*tert*-ブトキシシラン、ジエチ  
 ルジフェノキシシラン、ジ*n*-プロピルジメトキシシ  
 ラン、ジ*n*-プロピルジエトキシシラン、ジ*n*-ブ  
 ロピルジ*n*-プロポキシシラン、ジ*n*-プロピルジ  
 イソプロポキシシラン、ジ*n*-プロピルジ*n*-ブト  
 キシシラン、ジ*n*-プロピルジ*sec*-ブトキシシ  
 ラン、ジ*n*-プロピルジ*tert*-ブトキシシラ

ン、ジ*n*-プロピルジフェノキシシラン、ジイソプロ  
 ピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラ  
 ン、ジイソプロピルジ*n*-プロポキシシラン、ジイソ  
 プロピルジイソプロポキシシラン、ジイソプロピルジ  
*n*-ブトキシシラン、ジイソプロピルジ*sec*-ブト  
 キシシラン、ジイソプロピルジ*tert*-ブトキシシ  
 ラン、ジイソプロピルジフェノキシシラン、ジ*n*-ブ  
 チルジメトキシシラン、ジ*n*-ブチルジエトキシシラ  
 ン、ジ*n*-ブチルジ*n*-プロポキシシラン、ジ*n*-  
 ブチルジイソプロポキシシラン、ジ*n*-ブチルジ  
*n*-ブトキシシラン、ジ*n*-ブチルジ*sec*-ブト  
 キシシラン、ジ*n*-ブチルジ*tert*-ブトキシシ  
 ラン、ジ*n*-ブチルジフェノキシシラン、ジ*sec*-  
 ブチルジメトキシシラン、ジ*sec*-ブチルジエト  
 キシシラン、ジ*sec*-ブチルジ*n*-プロポキシシ  
 ラン、ジ*sec*-ブチルジイソプロポキシシラン、ジ  
*sec*-ブチルジ*n*-ブトキシシラン、ジ*sec*-  
 ブチルジ*sec*-ブトキシシラン、ジ*sec*-ブ  
 チルジ*tert*-ブトキシシラン、ジ*sec*-ブチ  
 ルジフェノキシシラン、ジ*tert*-ブチルジメトキ  
 シシラン、ジ*tert*-ブチルジエトキシシラン、ジ  
*tert*-ブチルジ*n*-プロポキシシラン、ジ*tert*-  
 ブチルジイソプロポキシシラン、ジ*tert*-  
 ブチルジ*n*-ブトキシシラン、ジ*tert*-ブチ  
 ルジ*sec*-ブトキシシラン、ジ*tert*-ブチル  
 ジ*tert*-ブトキシシラン、ジ*tert*-ブチル  
 ジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジ  
 フェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ*n*-プロ  
 ポキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジ  
 フェニルジ*n*-ブトキシシラン、ジフェニルジ*sec*-  
 ブトキシシラン、ジフェニルジ*tert*-ブトキ  
 シシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジピニルト  
 リメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシ  
 ラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グ  
 リシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシド  
 キシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -トリフルオロブ  
 ロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -トリフルオロブ  
 ロピルトリエトキシシラン等の1種または2種以上が挙げられ  
 る。

【0007】本発明の膜形成用組成物において、上記一  
 般式(1)で表される化合物のうち、*n*=1のアルキル  
 トリアルコキシシランを使用することが特に好ましく、  
 さらに、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキ  
 シシラン、フェニルトリメトキシシランおよびフェニル  
 トリエトキシシランを使用することが好ましく、さら  
 に、メチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキ  
 シシランを全アルキルアルコキシシランの70mol%  
 以上使用することが、より耐熱性と低誘電性のバランス  
 がとれた硬化物を形成することができる膜形成用組成物  
 が得られる点で好ましい。また、(A)成分が一般式

(1) で表される化合物の部分縮合物である場合には、ポリスチレン換算重量平均分子量で500~10000であることが好ましい。

【0008】(B)成分本発明で使用するのことができる金属キレート化合物としては、下記一般式(2)で表される化合物を挙げることができる。



( $R^3$  はキレート剤、 $M$ は金属原子、 $R^4$  は炭素数2~5のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を示し、 $s$ は金属 $M$ の原子価、 $t$ は1~ $s$ の数を表す。)一般式(2)の $R^3$ において、キレート剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸エチルなどを挙げることができる。一般式(2)の $R^4$ において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式

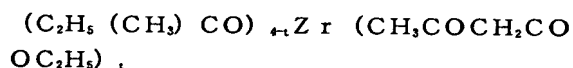
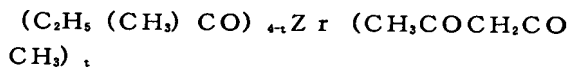
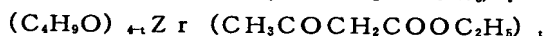
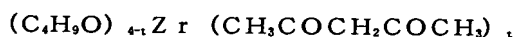
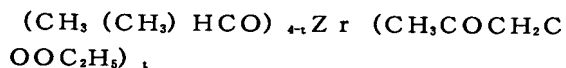
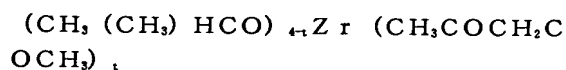
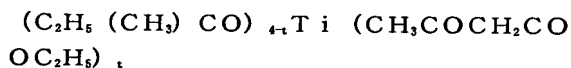
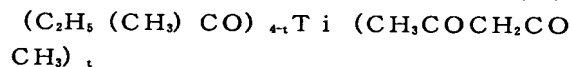
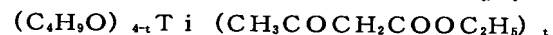
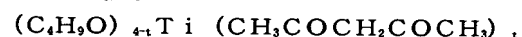
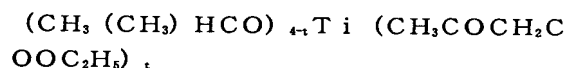
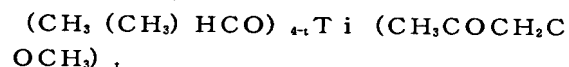
(2)の $R^4$ においてアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。一般式(2)の $M$ はチタン、ジルコニウム、アルミニウム、スズ、アンチモン、ニオブ、タンタル、鉛などが挙げられるが、これらのうち $M$ はチタンまたはジルコニウムであることが好ましい。 $M$ がチタンまたはジルコニウムである

(B)成分の具体例としては、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $n$ -プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリイソプロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $n$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $sec$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $tert$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $n$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $sec$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $tert$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- $n$ -プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノイソプロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- $n$ -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- $sec$ -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- $tert$ -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- $n$ -プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリイソプロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- $n$ -ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- $sec$ -ブトキシ

シ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- $tert$ -ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- $n$ -プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジイソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- $sec$ -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- $tert$ -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- $n$ -プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノイソプロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- $n$ -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- $sec$ -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- $tert$ -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタン、等のチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ- $n$ -プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリイソプロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ- $n$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ- $sec$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ- $tert$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- $n$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- $sec$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- $tert$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ- $n$ -プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノイソプロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ- $n$ -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ- $sec$ -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ- $tert$ -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ- $n$ -プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリイソプロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ- $n$ -ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ- $sec$ -ブトキシ

アセテート) ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-tert-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-tert-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジイソプロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-tert-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノイソプロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-tert-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物等の1種または2種以上が挙げられる。

【0009】金属キレートとしては、特に下記の構造の化合物が好ましい。



【0010】また(B)成分の使用量は、(A)成分である一般式(1)で表されるアルキルアルコキシランの

加水分解物および/またはその部分縮合物100gに対して、通常、0.5~300mmol、好ましくは、0.5~200mmol、より好ましくは1~100mmolの範囲内の値である。なお、(A)成分は完全に縮合した化合物に換算するものである。

【0011】(B)成分の使用量が0.5~300mmolの範囲内の値であれば、硬化後の塗膜厚さが均一となり、また、硬化後の塗膜の誘電率を低くすることができるためである。本発明の膜形成用組成物中において、金属キレート化合物は前記(A)成分および後述する(C)成分と反応した状態で存在することが好ましい。

#### 【0012】(C)成分

ここで、ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキシド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。(C)成分の使用量は、(A)成分に対して通常5~100重量%である。なおここで、

(A)成分は(A)成分が完全に縮合したものに換算する。(C)成分の使用割合が5重量%未満では、誘電率を下げる効果は小さく、100重量%以上では機械的強度が低下する。

#### (D)成分

本発明では、通常上記(A)~(C)成分を有機溶媒に溶解して使用する。本発明で使用される有機溶媒は、沸点が250℃未満の有機溶媒が好ましく、具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、エチレングリコール等の多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテ-

ト、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコールアセテートエーテル溶媒、N、Nジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、乳酸エチル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート等のカルボン酸エステル系溶媒等の1

種単独または2種以上の組み合わせを挙げることができる。  
【0013】また、本発明において、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、メチルアミルケトン、乳酸エチル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート、プロピレングリコールモノアルキルエーテルを溶媒として用いると、塗布性に優れるため、これらの溶媒を使用することが特に好ましい。本発明において沸点250℃未満の有機溶媒の使用量は、

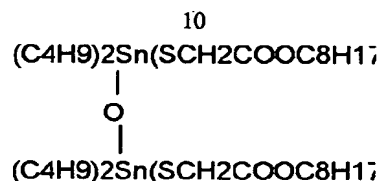
(A)成分、(B)成分および(C)成分の総和量の0.3~2.5倍量(重量)の範囲である。

【0014】本発明においては、上記(A)~(D)成分以外に硬化触媒を使用することもできる。硬化触媒としては、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸等のアルカリ金属塩：水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物；アルキルチタン酸、りん酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸等の酸性化合物；エチレンジアミン、1,6-ヘキシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン等のアミン類や、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン類；3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン化合物； $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_8H_{17})_2$ 、 $Sn(OCOC_6H_{13})_2$ 等のカルボン酸型有機スズ化合物； $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_6H_{13})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COO)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2OCOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2CH_2OCOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_6H_{13})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_{12}H_{25})_2$ 、

【0015】

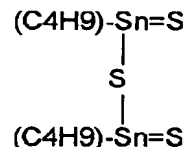
(6)

特開2000-44875



\* 等のメルカプチド型有機錫化合物； $(C_4H_9)_2Sn=S$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn=S$ 、

【0016】



【0017】等のスルフィド型有機錫化合物； $(C_4H_9)_2Sn=O$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn=O$ 等の酸化物型有機錫化合物と、エチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチル等のエステル化合物との反応生成物等の有機錫化合物等を挙げることができる。

【0018】本発明の膜形成用組成物は、前記一般式

(1)で表される化合物、前記一般式(2)で表される化合物およびPAO化合物を溶剤に溶解し、その溶液に水を添加して反応させることにより製造することができる。ここで、水の使用量は上記一般式(1)で表される化合物が有する $R^2O$ -で表される基1モル当たり、

0.3~1.2モル、好ましく、0.3~0.6モルである。添加する水の量が0.3~1.2モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下するおそれがなく、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下するおそれもないためである。本発明の膜形成用組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられ、塗布方法としてはスピコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。ここで、形成する塗膜の厚さは、層間絶縁膜の場合で通常0.2~20μmである。ついで、形成された塗膜を加熱するが、このときの加熱温度は(C)成分および必要により使用される(E)成分が有する沸点または分解温度未満の温度である。本発明では、(A)成分および

(B)成分の硬化膜が細孔を有するように塗膜の加熱条件を選定する必要がある。この加熱方法としては、形成した塗膜を前記(C)成分の沸点または分解温度未満の温度で加熱して(A)成分および(B)成分を一部硬化させ、ついで前記(C)成分の沸点または分解温度以上の温度から最終硬化温度まで加熱し、低密度化した硬化物とする方法などが挙げられる。通常、(C)成分の沸点または分解温度は250~400℃であるので、塗膜は最終的にはこの温度以上に加熱される工程を含む。

\* 【0019】また、本発明の膜の製造方法において、膜形成用組成物を減圧状態で加熱するが、好ましくは0.

5 t o r r 以下の減圧状態で加熱することである。このような減圧状態で膜形成用組成物を加熱（反応）することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。なお、減圧状態は、一例として真空オープンを用いて達成することができる。

【0020】また、本発明の膜の製造方法において、膜形成用組成物を不活性ガス中で加熱するが、この不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガス、などを挙げることができるが、好ましくは窒素（窒素雰囲気を含む）中が好ましい。本発明において、不活性ガスは酸素濃度が例えば 5 p p m 以下の値となるように使用することが好ましい。このように不活性ガス中で加熱（反応）することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。すなわち、加熱時における周囲の酸素濃度を低下させることにより、当該膜の熱酸化による劣化が抑制され、当該膜の誘電率をより低い値とすることができる。また膜の誘電率は、通常、2.5～1.2である。本発明の膜は、絶縁膜として好適であり、特に高集積回路の層間絶縁膜に適している。

#### 【0021】

【実施例】以下、この発明の実施の形態を、実施例に基づいて説明する。但し、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。また、実施例および比較例中の部および％は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量％であることを示している。

#### 【0022】実施例1

(1) メチルトリメトキシシラン 101.5 g、メトキシプロピオン酸メチル 276.76 g、テトラシロプロキシチタン／アセト酢酸エチル錯体 9.737 g の混合溶液を 60℃ に加熱しながら、γ-ブチロラクトン／水（重量比 4.58）混合物 112.32 g を 1 時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後さらに 60℃ で 1 時間反応させ、ポリシロキサンゾルを得た。

(2) 上記 (1) で得たポリシロキサンゾルを 15 g、ポリエチレンオキシドブロック-ポリプロピレンオキシドブロック-ポリエチレンオキシドブロック共重合体

（三洋化成社製ニューポール PE 61）1 g を混合し、得られた混合物を I T O 基板上にスピンコート法により膜厚 1.39 μ m に塗布し、80℃ で 5 分間、ついで 200℃ で 5 分間加熱した後、さらに真空中で 340℃、360℃、380℃ の順でそれぞれ 30 分間ずつ加熱し、さらに 450℃ で 1 時間加熱し、無色透明の膜を形成した。また、膜形成後の I T O 基板の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、10 nm 以下の空孔の形成が確認された。さらに、得られた膜を下記のとおりに評価した。結果を表 1 に示す。

（膜形成用組成物の評価）

#### 【0023】1. 塗膜の均一性

得られた膜の外観を目視にて観察し、さらに、触針式表

面粗さ計（日本真空技術（株）製、D e k t a k 3030）を用いて、当該塗膜の表面粗さ（R a）を測定した。そして、塗膜の外観および得られた表面粗さ（R a）の結果から塗膜の均一性を、以下の基準で以て評価した。評価結果を表 1 に示す。

○：外観上、はじきやむらがなく、かつ、表面粗さ（R a）の値が 200 オングストローム未満。

△：外観上、はじきやむらがなく、かつ、表面粗さ（R a）の値が 200 オングストローム以上。

×：外観上、はじきやむらがある。

#### 【0024】2. 酸素プラズマアッシング性

得られた膜における有機基の吸収強度を、フーリエ変換型赤外分光光度計（F T - I R）（日本電子（株）製、J I R - 5500）を用いて測定した。次いで、バレル型酸素プラズマアッシング装置を用い、当該塗膜に対して、1 t o r r、800 W、500 S c c m の条件で以て、20 分間、酸素プラズマ処理を行った。それから、酸素プラズマ処理後の塗膜における有機基の 1270 c m<sup>-1</sup> 付近の S i に結合したメチル基の変角振動の強度

を、上記 F T - I R を用いて測定した。このようにして測定した強度の変化から、以下の基準で以て、酸素プラズマアッシング性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

○：有機基の吸収強度の変化が 40% 未満

△：有機基の吸収強度の変化が 40% 以上 60% 未満

×：有機基の吸収強度の変化が 60% 以上

#### 【0025】3. 密着性試験

得られた塗膜に対して、P C T（P r e s s u r e C o o k e r T e s t）装置（平山製作所製、P C - 242 H S - A）を用いて、121℃、100% R H、2 気圧の条件で以て湿熱処理を施した。その後、湿熱処理を施した塗膜に対して、J I S K 5400 に準拠して基盤目試験（テープ剥離試験）を施した。そして、同様の試験を 3 回繰り返し、100 個の基盤目のうち、剥がれずに下地としてのシリコンウエファァーから剥がれが生じなかった基盤目数の平均値（n）を算出し、下地に対する密着性として評価した。測定結果を表 1 に示す。

○：n が 100

△：n が 50 以上

×：n が 50 未満

#### 【0026】4. 誘電率

得られた膜に対して、周波数 100 k H z の周波数で以て、横河・ヒューレットパッカード（株）製 H P 16451 B 電極および H P 4284 A プレシジョン L C R メータを用いて当該塗膜の誘電率を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0027】5. 耐熱性

得られた膜形成用組成物を、セイコー電子工業（株）製の S S C 5200 熱重量分析装置（T G A）を用いて、窒素雰囲気中、10℃/分の昇温速度で以て加熱し、当該膜形成用組成物の 5% 重量減温度を測定した。



6. 密度

シリコンウェハーにスピコートで塗工した膜の膜厚から塗膜の体積と塗膜の重量から密度を求めた。

7. 空隙率

空隙率は空隙形成剤未添加のシリコンウェハーに塗工した塗膜との密度比較から次の計算式から求めた。

空隙率 (%) = (1 - (空隙形成塗膜の密度 / 空隙形成剤未添加塗膜の密度))。

なお、空隙形成塗膜とは本実施例で得られた膜を、空隙形成材未添加塗膜とは本実施例において (C) 成分を添加しない以外は実施例と同様にして得た膜を示す。

【表 1】

	実施例1
塗膜均性	○
酸素プラズマアッシング性	○
密着性	○
誘電率	1.98
耐熱性 (°C)	>600
密度 g/cm <sup>3</sup>	1.09
空隙率 (%)	15

\* 【0028】

【発明の効果】本発明の組成物を硬化して得られる膜は、塗膜の均一性、酸素プラズマアッシング性、密着性、誘電率特性、耐熱性に優れる。

\*

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 9 D 105/00		C 0 9 D 105/00	
125/02		125/02	
133/06		133/06	
139/00		139/00	
171/02		171/02	
(72) 発明者 後藤 幸平			
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内			